

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-021449

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 10-186328

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.07.1998

(72)Inventor : TOMIYAMA HIDEKI

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the energy capacity and cycle lifetime of a lithium secondary battery.

SOLUTION: This nonaqueous secondary battery is formed of a positive electrode active material, a negative electrode material, and a nonaqueous electrolyte. A transmit metal oxide containing lithium is used for the positive electrode active material, and a compound containing silicon atom is used for the negative electrode material, and the gel electrolyte containing (a) organic polymer (b) non-proton liquid and (c) ammonium salt or alkaline metal salt or alkaline earth group metal salt is used for the electrolyte.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-21449
(P2000-21449A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 0 3
4/02		4/02	Z 5 H 0 1 4
4/58		4/58	D 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平10-186328

(22) 出願日 平成10年7月1日 (1998.7.1)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 富山 秀樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池のエネルギー量を高め、かつサイクル寿命を高める。

【解決手段】 正極活物質、負極材料、非水電解質からなる非水二次電池に於いて、該正極活物質は、リチウムを含有する遷移金属酸化物であり、該負極材料としてケイ素原子を含む化合物、電解質として(a)有機ポリマー、(b)非プロトン性液体及び(c)アンモニウム塩またはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を含むゲル電解質を用いることを特徴とする非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、負極活物質、非水電解質からなる非水二次電池に於いて、該正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であり、該負極がリチウムの挿入可能なケイ素原子を含む化合物であり、該非水電解質が、(a)有機ポリマー、(b)非プロトン性溶媒及び(c)アンモニウム塩またはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を含むゲル電解質であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 該有機ポリマーが活性水素を含まない極性基を含有する側鎖を持ち、かつ架橋されていることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 該有機ポリマーがビニル基とオリゴ（オキシアルキレン）基を含有する第一のモノマー、ビニル

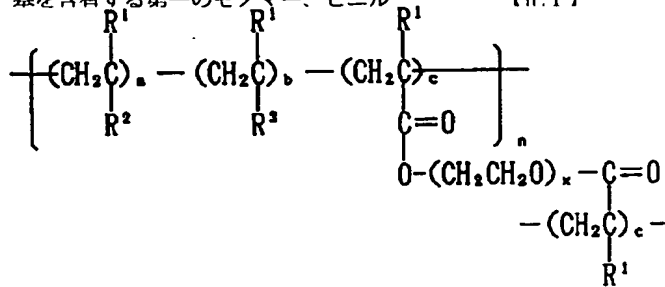
基とカーボネート基、シアノ基から選ばれる極性基を含有する第二のモノマー、複数のビニル基を含有する第三のモノマーの共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項4】 請求項3に記載の共重合体が、第一、第二のモノマーのビニル基としてアクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる少なくとも1種の官能基から誘導されている共重合体であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項5】 請求項3に記載の共重合体が、一般式(1)で表される構造を含有する共重合体であることを特徴とする非水二次電池。

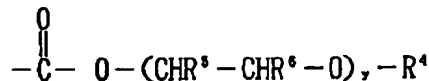
一般式(1)

【化1】



式中R¹は水素原子、炭素数1以上10以下のアルキル基、炭素数1以上10以下のフッ素化アルキル基、R²は一般式(2)で表される構造を有する基を表す。

一般式(2)



式中、R⁴は炭素数1以上10以下のアルキル基、炭素数1以上10以下のフッ素化アルキル基、炭素数1以上10以下のアリール基又はアラルキル基、炭素数1以上10以下のフッ素化アリール基を表す。R⁵は水素原子または炭素数1以上3以下のアルキル基であり、R⁶はR⁵と同義である。

R³は-CN又は一般式(3)で表される構造を有する基を表す。

一般式(3)



x、y、zは同一もしくは異なる1以上20以下の整数であり、a、b、cは、第一、第二、第三のモノマーのモル分率で0以上1であり、nは重合度を表す。

【請求項6】 請求項5に記載の共重合体の第一のモノ

マーが2-エトキシエチルアクリレート、第二のモノマ

ーがエチレングリコールエチルカーボネートメタクリレート、第三のモノマーがトリ（エチレングリコール）ジメタクリレートを重合した共重合体であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項7】 請求項5に記載の共重合体の第一のモノマーが2-エトキシエチルアクリレート、第二のモノマーがアクリロニトリル、第三のモノマーがトリ（エチレングリコール）ジメタクリレートからなる架橋ポリマーネットワークを有する共重合体であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項8】 該有機ポリマーがアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの単独重合体または他の重合可能なモノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項9】 該有機ポリマーがエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの単独重合体またはそれらの共重合体、または該単独重合体または共重合体に側鎖として

【化2】



を有するポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項10】 該有機ポリマーがフッ化ビニリデンの単独重合体または他の重合可能なモノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項11】 該有機ポリマーがポリシロキサンまたはその誘導体であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項12】 該有機ポリマーがポリフォスファゼンまたはその誘導体であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水二次電池、特に高容量でサイクル寿命の長いリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム金属を含まない負極材料とリチウムを含有する正極活物質を用いるリチウム二次電池では、まず、正極活物質に含まれるリチウムを負極材料に挿入して負極材料の活性を上げる。これが充電反応であり、その逆の負極材料からリチウムイオンを正極活物質へ挿入させる反応が放電反応である。このタイプのリチウム電池負極材料として、カーボンが用いられている。カーボン（C₆L₁）の理論容量は372mAh/gであり、さらなる高容量負極材料が望まれている。リチウムと金属間化合物を形成するケイ素の理論容量は4000mAh/gをこえ、カーボンのそれより大きいことはよく知られている。例えば、特開平5-74463で

は、単結晶のケイ素を開示しており、特開平7-29602では、非晶質ケイ素を開示している。また、ケイ素を含んだ合金では、Li-A1合金にケイ素を含む例が、特開昭63-66369（ケイ素が19重量%）、同63-174275（ケイ素が0.05~1.0重量%）、同63-285865（ケイ素が1~5重量%）に開示されている。ただし、これらの合金特許出願はいずれもリチウムを主体としているため、正極活物質にはリチウムを含有しない化合物が用いられていた。また、特開平4-109562では、ケイ素が0.05~1.0重量%の合金が開示されている。特開昭62-226563では、リチウムと合金可能な金属と黒鉛粉末を混合する方法が開示されている。しかし、いずれもサイクル寿命が劣り、実用されるには至っていない。ケイ素のサイクル寿命が劣る理由として、その電子伝導性が低いこと、リチウム挿入により体積が膨張し、粒子が微粉化されることが推測されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、リチウム二次電池のエネルギー量を高め、かつサイクル寿命を高めることにある。

【0004】

【課題を解決しようとする手段】 本発明の課題は、正極活物質、負極材料、非水電解質からなる非水二次電池に於いて、正極活物質、負極材料、非水電解質からなる非水二次電池に於いて、該正極活物質は、リチウムを含有する遷移金属酸化物であり、該負極材料として、ケイ素原子を含む化合物を用い、該非水電解質が、(a)有機ポリマー、(b)非プロトン性液体及び(c)アンモニウム塩またはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を含むゲル電解質であることを特徴とする非水二次電池により解決された。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下に本発明の好ましい形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

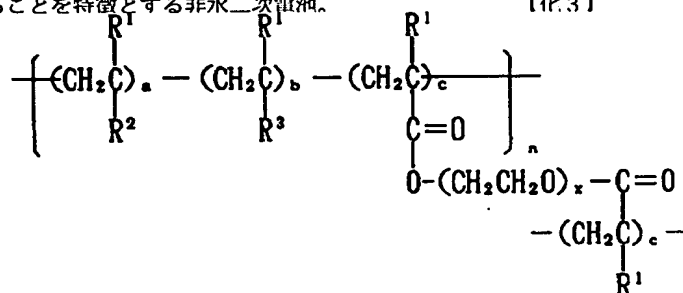
(1) 正極活物質、負極活物質、非水電解質からなる非水二次電池に於いて、該正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であり、該負極がリチウムの挿入可能なケイ素原子を含む化合物であり、該非水電解質が、(a)有機ポリマー、(b)非プロトン性溶媒及び(c)アンモニウム塩またはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を含むゲル電解質であることを特徴とする非水二次電池。

(2) 該有機ポリマーが活性水素を含まない極性基を含有する側鎖を持ち、かつ架橋されていることを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

(3) 該有機ポリマーがビニル基とオリゴ（オキシアルキレン）基を含有する第一のモノマー、ビニル基とカーボネート基、シアノ基から選ばれる極性基を含有する第二のモノマー、複数のビニル基を含有する第三のモノマ

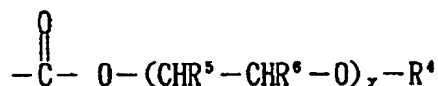
一の共重合体であることを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

(4) 項3に記載の共重合体が、第一、第二のモノマーのビニル基としてアクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる少なくとも1種の官能基から誘導されている共重合体であることを特徴とする非水二次電池。



式中R¹は水素原子、炭素数1以上10以下のアルキル基、炭素数1以上10以下のフッ素化アルキル基、R²は一般式(2)で表される構造を有する基を表す。

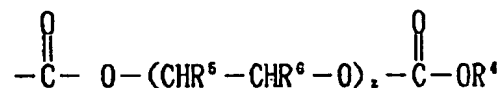
一般式(2)



式中、R⁴は炭素数1以上10以下のアルキル基、炭素数1以上10以下のフッ素化アルキル基、炭素数1以上10以下のアリール基又はアラルキル基、炭素数1以上10以下のフッ素化アリール基を表す。R⁵は水素原子または炭素数1以上3以下のアルキル基であり、R⁶はR⁵と同義である。

R³は-CN又は一般式(3)で表される構造を有する基を表す。

一般式(3)



x、y、zは同一もしくは異なる1以上20以下の整数であり、a、b、cは、第一、第二、第三のモノマーのモル分率で0以上1であり、nは重合度を表す。

【0007】(6) 項5に記載の共重合体の第一のモノマーが2-エトキシエチルアクリレート、第二のモノマーがエチレングリコールエチルカーボネートメタクリレート、第三のモノマーがトリ(エチレングリコール)ジメタクリレートを重合した共重合体であることを特徴とする非水二次電池。

(7) 項5に記載の共重合体の第一のモノマーが2-エトキシエチルアクリレート、第二のモノマーがアクリロ

(5) 項3に記載の共重合体が、一般式(1)で表される構造を含有する共重合体であることを特徴とする非水二次電池。

一般式(1)

【0006】

【化3】

ニトリル、第三のモノマーがトリ(エチレングリコール)ジメタクリレートからなる架橋ポリマーネットワークを有する共重合体であることを特徴とする非水二次電池。

(8) 該有機ポリマーがアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの単独重合体または他の重合可能なモノマーとの共重合体であることを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

(9) 該有機ポリマーがエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの単独重合体またはそれらの共重合体、または該単独重合体または共重合体に側鎖として

【0008】

【化4】



【0009】を有するポリマーであることを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

(10) 該有機ポリマーがフッ化ビニリデンの単独重合体または他の重合可能なモノマーとの共重合体であることを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

(11) 該有機ポリマーがポリシロキサンまたはその誘導体であることを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

(12) 該有機ポリマーがポリフォスファゼンまたはその誘導体であることを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

(13) 該ケイ素原子を含む化合物の平均粒子サイズが、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ であることを特徴とする項1～12のいずれかに記載の非水二次電池。

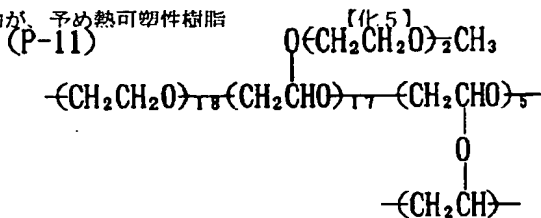
(14) 該ケイ素原子を含む化合物が、合金であることを特徴とする項1～13のいずれかに記載の非水二次電池。

(15) 該ケイ素原子を含む化合物が、金属ケイ化物から金属を除去したケイ素であることを特徴とする項1～13のいずれかに記載の非水二次電池。

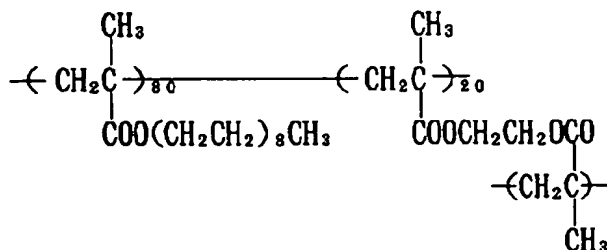
(16) 該ケイ素原子を含む化合物が、リチウムと反応しないセラミックと付着していることを特徴とする項1～15のいずれかに記載の非水二次電池。

(17) 該ケイ素原子を含む化合物が、少なくとも金属で被覆されていることを特徴とする項1～15のいずれかに記載の非水二次電池。

(18) 該ケイ素原子を含む化合物が、予め熱可塑性樹脂



(P-12)



【0012】②ビニル基とオリゴ（オキシアルキレン）基を含有する第一のモノマー、ビニル基とカーボネート

で被覆されていることを特徴とする項1～15のいずれかに記載の非水二次電池。

(19) 該ケイ素原子を含む化合物が、炭素をケイ素原子を含む化合物に対して重量比で0～2000%共存させたことを特徴とする項1～18のいずれかに記載の非水二次電池。

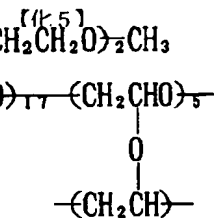
(20) 該ケイ素原子を含む化合物の充放電範囲が、ケイ素原子を含む化合物に挿入放出されるリチウムの当量比として、 Li_xSi で表したときxが0以上4.2以下の範囲内であることを特徴とする項1～19のいずれかに記載の非水二次電池。

(21) 該正極活性物質は Li_xMO_2 （MはCo、Ni、Mnから選ばれる少なくとも1種、 $0 \leq y \leq 1.2$ ）を含む材料、または $\text{Li}_z\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ $0 \leq z \leq 2$ ）で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることを特徴とする項1～20のいずれかに記載の非水二次電池。

【0010】以下、本発明について詳述する。本発明の非水電解質であるゲル電解質は、その構成成分として(a)有機ポリマー、(b)非プロトン性溶媒、及び(c)アンモニウム塩またはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩から選ばれる塩、を必須の成分として含有する。有機ポリマーとしては、以下にあげる化合物が好ましい。
①活性水素を含まない極性基を含有する側鎖を持ち、かつ架橋されている有機ポリマー。具体的には、ビニル基を架橋基として有するポリアルキレンオキシドや、ポリアルキレンオキシド基を側鎖に有するビニルモノマーとビニル基を二個以上有するモノマーとの共重合体などをあげることができる。具体的化合物としては以下の化合物が挙げられる。

【0011】

【化5】



基、シアノ基から選ばれる極性基を含有する第二のモノマー、複数のビニル基を含有する第三のモノマーの共重

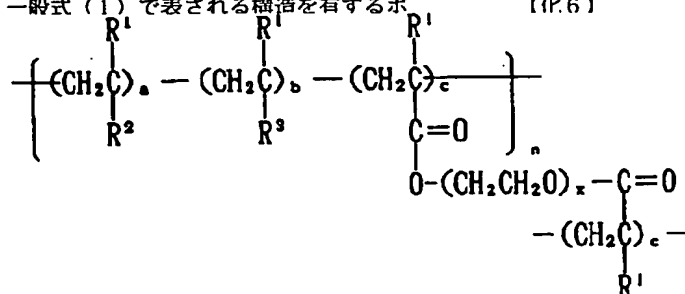
合体で、好ましくは第一、第二のモノマーのビニル基としてアクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる有する少なくとも1種の官能基から誘導されている。さらに好ましくは、一般式(1)で表される構造を有するポ

リマー。

一般式(1)

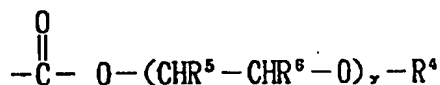
【0013】

【化6】



式中R¹は水素原子、炭素数1以上10以下のアルキル基、炭素数1以上10以下のフッ素化アルキル基、R²は一般式(2)で表される構造を有する基を表す。

一般式(2)



式中、R⁴は炭素数1以上10以下のアルキル基、炭素数1以上10以下のフッ素化アルキル基、炭素数1以上10以下のアリール基又はアラルキル基、炭素数1以上10以下のフッ素化アリール基を表す。R⁵は水素原子または炭素数1以上3以下のアルキル基であり、R⁶はR⁵と同義である。

R³は-CN又は一般式(3)で表される構造を有する基を表す。

一般式(3)



x、y、zは同一もしくは異なる1以上20以下の整数であり、a、b、cは、第一、第二、第三のモノマーのモル分率で0以上1であり、nは重合度を表す。

【0014】以下に本発明の高分子固体電解質の構成に好ましいポリマーネットワークに含有される一般式

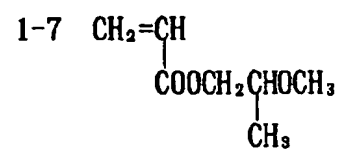
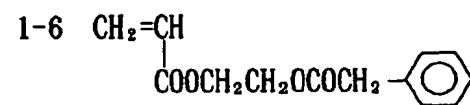
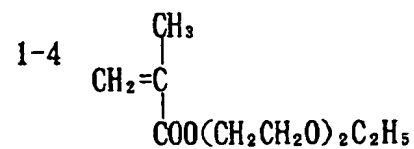
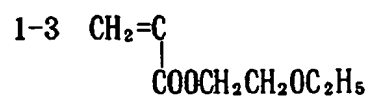
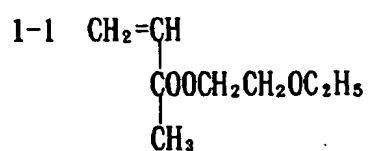
(1)で表されるポリアクリル酸エステル誘導体およびポリメタクリル酸エステル誘導体を主体とした共重合体

を構成する第一、第二、第三のモノマー構造の具体例を示すが、無論これらに限定されるものではない。

【0015】

【化7】

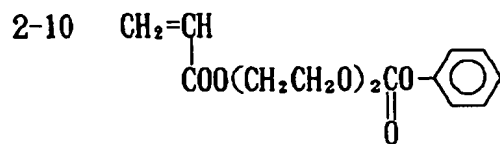
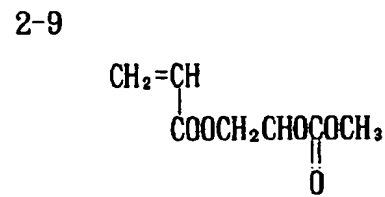
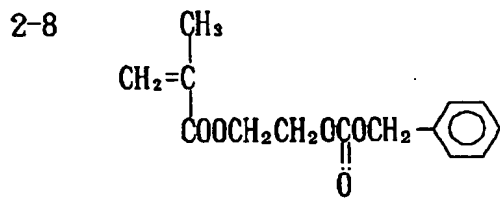
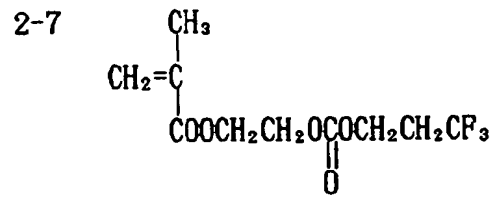
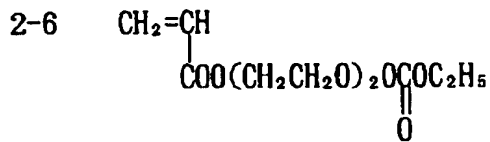
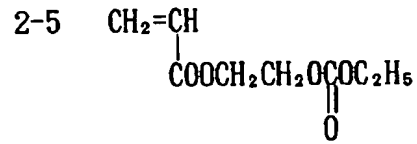
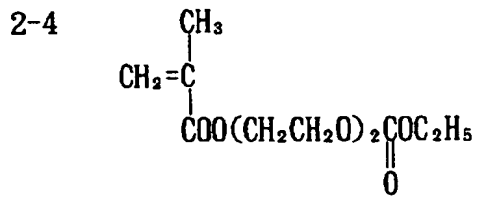
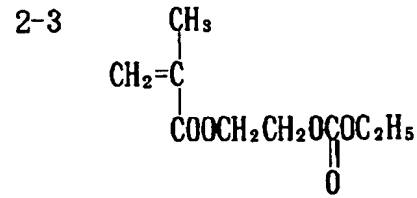
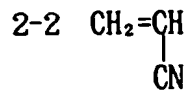
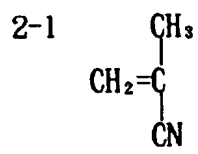
第一のモノマー



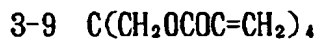
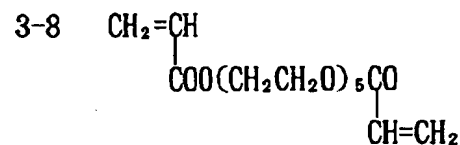
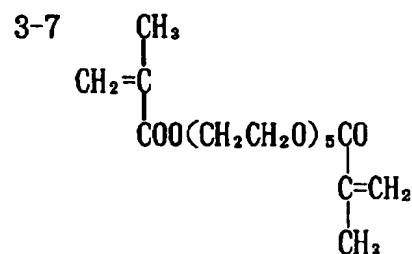
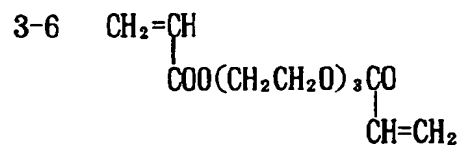
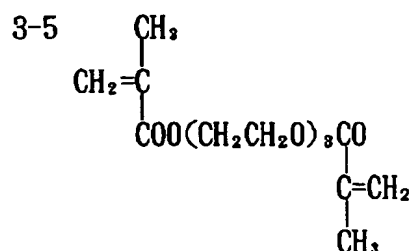
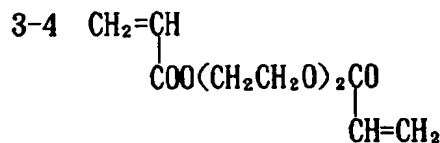
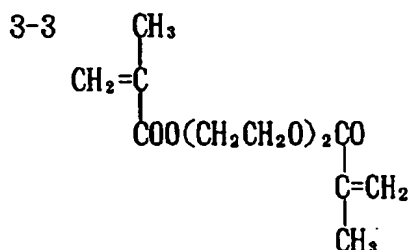
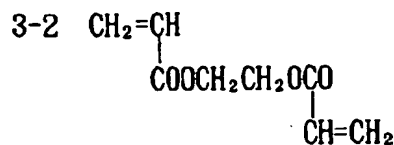
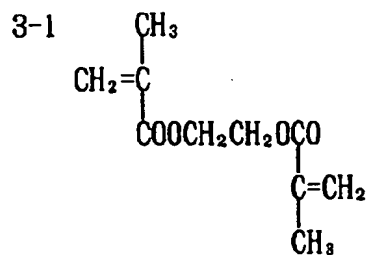
【0016】

【化8】

第二のモノマー



第三のモノマー



【0018】具体的には、第一のモノマーが2-エトキシエチルアクリレート、第二のモノマーがエチレングリコールエチルカーボネートメタクリレート、第三のモノマーがトリ（エチレングリコール）ジメタクリレートから重合される共重合体や、第一のモノマーが2-エトキシエチルアクリレート、第二のモノマーがアクリロニトリル、第三のモノマーがトリ（エチレングリコール）ジ

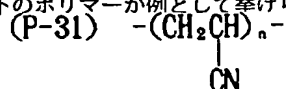
メタクリレートの共重合体が好ましい。以下に加熱および、または放射線照射による重合で形成される本発明の一般式（1）で表される共重合体の具体例を表1に示したが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】

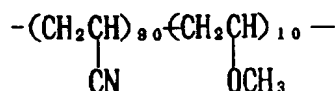
【表1】

化合物 No.	第一モノマー (A)	第二モノマー (B)	第三モノマー (C)	(A)/(B)/(C) モル比
P-21	1-1	2-4	3-5	4/3/1
P-22	1-2	2-2	3-3	4/2/1
P-23	1-3	2-6	3-4	2/5/1

【0020】③アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの単独重合体または他の重合可能なモノマーとの共重合体。具体的には以下のポリマーが例として挙げられ



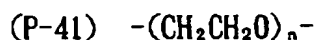
(P-33)



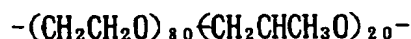
【0022】④エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの単独重合体またはそれらの共重合体、または該単独重合体または共重合体に側鎖として

【0023】

【化11】

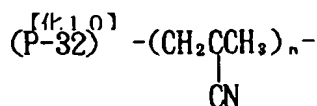


(P-43)

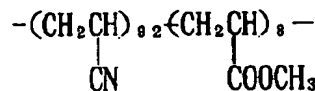


る。

【0021】



(P-34)



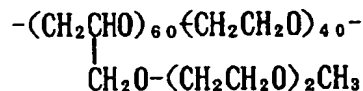
【0024】を有するポリマー。具体的には以下のポリマーが例として挙げられる。

【0025】

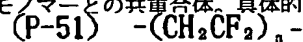
【化12】



(P-44)



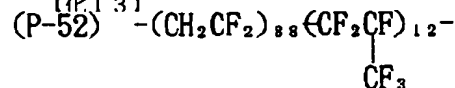
【0026】⑤フッ化ビニリデンの単独重合体または他の重合可能なモノマーとの共重合体で単独重合体または他の重合可能なモノマーとの共重合体。具体的には以下



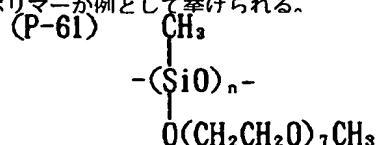
のポリマーが例として挙げられる。

【0027】

【化13】

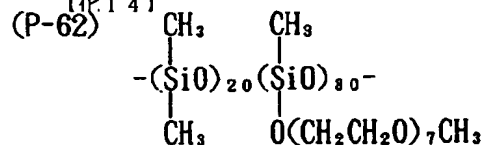


【0028】⑥ポリシロキサンまたはその誘導体。具体的には以下のポリマーが例として挙げられる。



【0029】

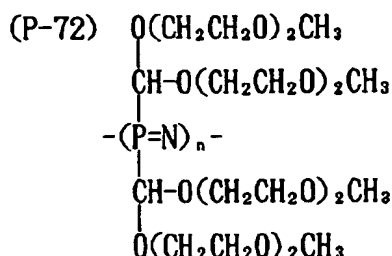
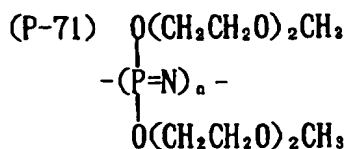
【化14】



【0030】⑦ポリフォスファゼンまたはその誘導体。具体的には以下のポリマーが例として挙げられる。

【0031】

【化15】



【0032】本発明で使用できる非プロトン性溶媒は、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、1, 3-ジオキソラン、ジメチルスルフォキシド、リン酸トリエステル（特開昭60-23, 973号）、ジオキソラン誘導体（特開昭62-15, 771号、同62-22, 372号、同62-108, 474号、）、プロピレンカーボネート誘導体（特開昭62-290, 069号、同62-290, 071号）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32, 872号）などの1種以上の非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。

【0033】本発明で使用する電解質はアンモニウム塩またはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を含有するが、その中でも特にリチウム塩が好ましい。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 などの1種以上の塩を挙げることができる。

【0034】本発明の電解質は、多孔質膜と組み合わせる機械的強度を上げて良い。多孔質膜としては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔または隙間のある材料が用いられる。本発明の多孔質膜の膜厚は、5 μm 以上100 μm 以下、より好ましくは10 μm 以上80 μm 以下の微多孔性のフィルム、織布、不織布などの布である。本発明の多孔質膜は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリフッ化エチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリルが挙げられ、エチレン成分を少なくとも20重量%含むものが好ましく、特に好ましいのは30%以上含むものである。さらにポリエチレンとポリプロピレンポリエチレンとポリ4フッ化エチレンを混合溶解して作ったものも好ましい。不織布や織布は、糸の径が0.1 μm から5 μm で、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマー、エチレン-ブテン共重合ポリマー、エチレン-メチルブテン共重合ポリマー、エチレン-メチルペンテン共重合ポリマー、ポリプロピレン、ポリ4フッ化エチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン

繊維からなるものが好ましい。本発明の多孔質膜は、ガラス繊維、炭素繊維などの無機繊維や、二酸化珪素、ゼオライト、アルミナやタルクなどの無機物の粒子を含んでいてもよい。

【0035】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン、ピロリン、ピロール、トリフェニルアミン、フェニルカルバゾール、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノイミン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N, N' -置換イミダリジノン、エチレンジリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレンジリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 AlCl_3 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホリアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。特に好ましいのはトリフェニルアミン、フェニルカルバゾールを単独もしくは組み合わせて用いた場合である。

【0036】以下に上記ゲル電解質以外の本発明の材料および構成について詳述する。本発明の負極材料で用いられるリチウムの挿入放出できるケイ素原子を含む化合物は、ケイ素単体、ケイ素合金、ケイ化物を意味する。ケイ素単体としては、単結晶、多結晶、非晶質のいずれも使用することができる。単体の純度は85重量%以上が好ましく、特に、95重量%以上が好ましい。さらに、99重量%以上が特に好ましい。その平均粒子サイズは0.01~100 μm が好ましい。特に、0.02~30 μm が好ましい。さらに、0.05~5 μm が好ましい。

【0037】また、電解質を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解質に炭酸ガスを含ませることができる。電解質は、水分及び遊離酸分をできるだけ含有しないことが望ましい。このため、電解質の原料は充分な脱水と精製をしたものが好ましい。また、電解質の調整

は、露点がマイナス30℃以下の乾燥空気中もしくは不活性ガス中が好ましい。電解質中の水分及び遊離酸分の量は、0.1～500ppm、より好ましくは0.2～100ppmである。

【0038】ケイ素合金は、リチウムを挿入放出した際に生じるケイ素の膨張収縮による微粉化を抑制したり、ケイ素の伝導性の低さを改良するので有効であると考えられる。合金としては、アルカリ土類金属、遷移金属あるいは半金属との合金が好ましい。特に、固溶性合金や共融性合金が好ましい。固溶性合金は固溶体を形成する合金をいう。例えばGeの合金が固溶性合金である。共融性合金とは、ケイ素とどんな割合でも共融するが、冷却して得られる固体はケイ素と金属の混合体である合金を言う。Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znが共融性合金を形成する。これらの中では、Ge、Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znの合金が更に好ましい。またこれらの2種以上の合金も好ましい。とくに、Ge、Ag、Al、Cd、In、Sb、Sn、Znを含む合金が好ましい。これらの合金の混合比率は、ケイ素に対して5～70重量%が好ましい。とくに、10～60重量%が好ましい。この場合、電気伝導性が向上するが電池性能、とくに、放電容量、ハイレート特性、サイクル寿命の点で、比伝導度が合金前のケイ素またはケイ素化合物の比伝導度の10倍以上になることが好ましい。合金の平均粒子サイズは0.01～40μmが好ましい。特に、0.03～5μmが好ましい。

【0039】ケイ化物は、ケイ素と金属の化合物を言う。ケイ化物としては、CaSi、CaSi₂、Mg₂Si、BaSi₂、SrSi₂、Cu₃Si、FeSi、FeSi₂、CoSi₂、Ni₂Si、NiSi₂、MnSi、MnSi₂、MoSi₂、CrSi₂、TiSi₂、Ti₃Si₂、Cr₃Si、NbSi₂、NdSi₂、CeSi₂、SmSi₂、DySi₂、ZrSi₂、WSi₂、W₃Si₂、TaSi₂、Ta₃Si₂、TmSi₂、TbSi₂、YbSi₂、YSi₂、YSi₃、ErSi、ErSi₂、GdSi₂、PtSi、V₃Si、VSi₂、HfSi₂、PdSi、PrSi₂、HoSi₂、EuSi₂、LaSi、RuSi、ReSi、RhSi等が用いられる。

【0040】該ケイ素化合物として、金属ケイ化物から金属を除去したケイ素を用いることができる。このケイ素の形状としては、1μm以下の微粒子で多孔性のものや、微小粒子が凝集して多孔性の二次粒子を形成したものをあげることができる。このケイ素を用いるとサイクル寿命が改良される理由としては、微粉化されにくいと考えられる。該金属ケイ化物の金属はアルカリ金属、アルカリ土類金属であることが好ましい。なかでも、Li、Ca、Mgであることが好ましい。とくに、Liが好ましい。該リチウムケイ化物のリチウム含量は、ケイ

素に対して、100～420モル%が好ましい。特に、200～420が好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属のケイ化物からアルカリ金属やアルカリ土類金属を除去する方法は、アルカリ金属やアルカリ土類金属と反応し、かつ、反応生成物が溶解させる溶媒で処理させることが好ましい。溶媒としては、水、アルコール類が好ましい。とくに、脱気し、かつ、脱水したアルコール類が好ましい。アルコール類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、1-ペンチルアルコール、2-ペンチルアルコール、3-ペンチルアルコールが好ましい。とくに、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、t-ブチルアルコールが好ましい。CaやMgの除去は、水が好ましい。中性付近に保つようなpH緩衝剤を用いると更に好ましい。

【0041】ケイ素化合物に付着させるセラミックはケイ素の微粉化の抑制に有効であると考えられる。セラミックとしては、リチウムと原則的に反応しない化合物が好ましい。とくに、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、SiC、Si₃N₄が好ましい。ケイ素とセラミックを付着させる方法としては、混合、加熱、蒸着、CVDが用いられるが、とくに、混合と加熱の併用が好ましい。とくに、Al₂O₃やSiO₂ゾルとケイ素を分散混合させた後、加熱し、固溶した固まりを粉砕してケイ素とAl₂O₃やSiO₂の付着物を得ることができる。この場合、Al₂O₃やSiO₂の付着物とは、Al₂O₃やSiO₂等の表面がケイ素粉末に覆われていたり、Al₂O₃やSiO₂等の固まりの内部に閉じこめられていたり、ケイ素の表面がそれらが覆われていたりする状態を言う。混合分散は、機械的攪拌、超音波、混練により達成できる。加熱は不活性ガス中で300℃～1300℃の範囲で行うことが好ましいが、とくに500℃～1200℃が好ましい。不活性ガスはアルゴン、窒素、水素が上げられる。これらの混合ガスも用いられる。粉砕法はボールミル、振動ミル、遊星ボールミル、ジェットミルなどよく知られた方法が用いられる。この粉砕も不活性ガス中で行われることが好ましい。ケイ素に対するセラミックの混合比は2～50重量%の範囲が好ましいが、とくに3～40%が好ましい。ケイ素の電子顕微鏡観察から求めた平均粒子サイズは、0.01～40μmが好ましい。とくに、0.03～5μmが好ましい。

【0042】本発明のケイ素化合物の金属被覆としては、電気めっき法、置換めっき法、無電解めっき法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着、クラスターイオン蒸着法などの蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長法(CVD法)により達成できる。とくに、無電解めっき法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着、クラスターイオン蒸着法などの蒸着法、スパッタリング法、CVD法が

好ましい。さらに、無電解めっき法がとくに好ましい。無電解めっき法は「無電解めっき 基礎と応用」電気鍍金研究会編 日刊工業新聞社刊(1994)に記載されている。その還元剤はホスフィン酸塩、ホスホン酸塩、水素化ホウ素化合物、アルデヒド類、糖類、アミン類、金属塩が好ましい。ホスフィン酸水素ナトリウム、ホスホン酸水素ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ホルムアルデヒド、蔗糖、デキストリン、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アスコルビン酸、塩化チタンが好ましい。めっき液の中には還元剤の他に、pH調節剤、錯形成剤を含ませることが好ましい。これらについても上記「無電解めっき 基礎と応用」に記載されている化合物が用いられる。めっき液のpHはとくに限定されないが、4~13が好ましい。液の温度は10℃~100℃が好ましいが、とくに、20℃~95℃がこのまじい。めっき浴の他にSnCl₂塩酸水溶液からなる活性化浴、PdCl₂塩酸水溶液からなる核形成浴を用いたり、さらに濾過工程、水洗工程、粉碎工程、乾燥工程が用いられる。

【0043】また、被覆されるケイ素化合物の形態としては、粉体状、塊状、板状等のいずれもが用いられる。被覆される金属は導電性の高い金属であれば何でもよいが、とくに、Ni、Cu、Ag、Co、Fe、Cr、W、Ti、Au、Pt、Pd、Sn、Znが好ましい。とくに、Ni、Cu、Ag、Co、Fe、Cr、Au、Pt、Pd、Sn、Znが好ましく、さらに、Ni、Cu、Ag、Pd、Sn、Znがとくに好ましい。被覆される金属量はとくに限定がないが、比伝導度が、素地であるケイ素化合物の比伝導度の10倍以上になるように被覆することが好ましい。

【0044】本発明で用いられるケイ素化合物を熱可塑性樹脂で被覆することが好ましい。熱可塑性樹脂は含フッ素高分子化合物、イミド系高分子、ビニル系高分子、アクリレート系高分子、エステル系高分子、ポリアクリロニトリルなどが用いられる。とくに、熱可塑性樹脂は電解液に膨潤しにくい樹脂が好ましい。具体例としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPM)、スルホン化EPM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、

(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセタート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの化合物は単独または混合して用いることが出来る。とくに、含フッ素高分子化合物が好ましい。なかでもポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。あらかじめ被覆する方法としては、熱可塑性樹脂を溶剤に溶解させておき、その溶液にケイ素化合物を混合、混練する。その溶液を乾燥し、得られた固形物を粉碎する方法が好ましい。ケイ素化合物に対する熱可塑性樹脂の使用量としては、2~30重量%が好ましい。とくに、3~20重量%が好ましい。被覆率は5~100%が好ましいが、とくに、5~90%が好ましい。被覆された粒子の平均サイズは、0.01μm~40μmが好ましい。とくに、0.03~5μmが好ましい。

【0045】本発明では、ケイ素化合物と炭素質化合物を混合して用いることが好ましい。炭素質材料は導電剤や負極材料で用いられる材料が用いられる。炭素質材料としては、難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料を挙げることができる。具体的には、特開昭62-122066号、特開平2-66856号、同3-245473号等の各公報に記載される間隔や密度、結晶子の大きさの炭素材料、特開平5-290844号公報に記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開昭63-24555号、同63-13282号、同63-58763号、特開平6-212617号公報に記載の気相成長炭素材料、特開平5-182664号公報に記載の難黒鉛化炭素を2400℃を超える温度で加熱焼成された材料であり、かつ複数の002面に相当するX線回折のピークを持つ材料、特開平5-307957号、同5-307958号、同7-85862号、同8-315820号公報に記載のピッチ焼成により合成されたメソフェース炭素材料、特開平6-84516号公報に記載の被覆層を有する黒鉛、さらには、各種の粒状体、微小球体、平板状体、微小繊維、ウィスカーの形状の炭素材料、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂、フルフリルアルコール樹脂の焼成体、水素原子を含むポリアセン材料などの炭素材料等を挙げることができる。さらに、導電剤としての具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース

類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等の炭素材料が好ましい。これらは単独で用いても良いし、混合物として用いても良い。

【0046】とくに、特開平5-182664号公報に記載の炭素材料や各種の粒状体、微小球体、平板状体、繊維、ウィスカーの形状の炭素材料、また、メソフェーズピッチ、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂の焼成体、さらに、水素原子を含むポリアセン材料が好ましい。なかでも、鱗片状天然黒鉛が合剤膜を強固にさせるため好ましい。混合比は、ケイ素化合物に対して、0～2000重量%が好ましく、10～1000重量%がより好ましい。さらに、20～500重量%が特に好ましい。

【0047】導電剤としては、炭素の他金属を用いることができる。Ni、Cu、Ag、Feが好ましい。

【0048】ケイ素化合物負極材料の充放電範囲としては、挿入放出できるリチウムとケイ素原子の比を Li_xSi で表すとき、 $x=0\sim4.2$ が好ましい。ケイ素のサイクル寿命改良を鋭意検討した結果、 $x=0\sim3.7$ の範囲に留めるとサイクル寿命が大きく改良することを見いだした。充電電位では、リチウム金属対極に対して、 $x=4.2$ では、過電圧を含めて、0.0Vであるのに対し、 $x=3.7$ では、約0.05Vであった。このとき、放電曲線の形状は変化し、0.0V充電折り返しでは0.5V（対向チウム金属）付近に平坦な放電曲線が得られるのに対し、0.05V以上、とくに0.08V以上（ $x=3.6$ ）では、約0.4Vに平均電圧をもつならぬ曲線が得られる。即ち、充電終始電圧を上げた方が放電電位が下がるという特異的な現象を見だし、かつ、充放電反応の可逆性もあがった現象を見いだしたことを示している。

【0049】ケイ素化合物の高容量を維持しつつ、サイクル寿命を改良する効果を持つ方法を個々に記述してきたが、さらに好ましい態様は、上記方法の組み合わせによりさらに高い改良効果を得ることを見いだした。

【0050】本発明では、負極材料として、本発明のケイ素化合物の他炭素質材料、酸化物材料、窒化物材料、硫化物材料、リチウム金属、リチウム合金などリチウムを挿入放出できる化合物と組み合わせることができる。

【0051】本発明で用いられる正極材料はリチウム含有遷移金属酸化物である。好ましくはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。より好ましくは、V、C

r、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。なお主として存在する遷移金属に対し30モルパーセント未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していても良い。上記の正極活物質の中で、一般式 Li_xMO_2 （MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、 $x=0\sim1.2$ ）、または $Li_yN_zO_x$ （Nは少なくともMnを含む。 $y=0\sim2$ ）で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0052】さらに、正極活物質は $Li_xM_zD_{1-x}O_2$ （MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種 DはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの中のM以外の少なくとも1種 $y=0\sim1.2$ 、 $a=0.5\sim1$ ）を含む材料、または $Li_z(N_bE_{1-b})_2O_4$ （NはMn EはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの少なくとも1種、 $b=1\sim0.2$ $z=0\sim2$ ）で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが特に好ましい。

【0053】具体的には、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_{1-x}Ni_xO_2$ 、 $Li_xCo_{0.5}V_{0.5}O_2$ 、 $Li_xCo_{0.5}Fe_{0.5}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{1-x}Co_xO_4$ 、 $Li_xMn_{1-x}Ni_xO_4$ 、 $Li_xMn_{1-x}V_xO_4$ 、 $Li_xMn_{1-x}Fe_xO_4$ （ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$ ）があげられる。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_{1-x}Ni_xO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xCo_{0.5}V_{0.5}O_2$ （ $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.3$ ）があげられる。なおxの値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0054】本発明で用いる正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。焼成の為の詳細は、特開平6-60、867号の段落35、特開平7-14、579号等に記載されており、これらの方法を用いることができる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。更に、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法であっても良い。

【0055】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイ

ズは特に限定されないが、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ $15 \mu\text{m}$ 以上 $25 \mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で $0.01 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、特に $0.2 \text{m}^2/\text{g} \sim 1 \text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

【0056】本発明の正極活物質を焼成によって得る場合、焼成温度としては $500 \sim 1500^\circ\text{C}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $750 \sim 1000^\circ\text{C}$ である。焼成時間としては4～30時間が好ましく、さらに好ましくは6～20時間であり、特に好ましくは6～15時間である。

【0057】本発明の合剤に使用される導電剤は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等の炭素材料、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を挙げる事ができる。黒鉛では、アスペクト比が5以上の平板状のものをを用いると好ましい。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましく、粒子の大きさは、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.02 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$ 以下の粒子がより好ましい。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。併用する場合は、アセチレンブラック等のカーボンブラック類と、 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の黒鉛粒子を併用すると好ましい。導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し1～50重量%であることが好ましく、特に2～30重量%であることが好ましい。カーボンブラックやグラファイトでは、3～20重量%であることが特に好ましい。

【0058】本発明では電極合剤を保持するために結着剤を用いる。結着剤の例としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマー等が挙げられる。好ましい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシブ

ロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPPDM)、スルホン化EPPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの結着剤は、微小粉末を水に分散したものをを用いるのが好ましく、分散液中の粒子の平均サイズが $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ のものをを用いるのがより好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ のものをを用いるのが特に好ましい。また有機溶剤に溶解して用いることも好ましい。これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。結着剤の添加量が少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱い。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1～30重量%が好ましく、特に2～10重量%が好ましい。

【0059】充填剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、電池の内圧を上げる化合物であり、炭酸リチウム等の炭酸塩が代表例である。

【0060】本発明で使用できる集電体は正極はアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極は銅、ステンレス鋼、ニッケル、

チタン、またはこれらの合金である。集電体の形態は箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、もしくは金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。

【0061】箔の厚みとしては $7\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $7\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $7\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ である。エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網の厚みとしては $7\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $7\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $7\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ である。集電体の純度としては98%以上が好ましく、さらに好ましくは99%以上であり、特に好ましくは99.3%以上である。集電体の表面は酸、アルカリ、有機溶剤などにより洗浄してもよい。

【0062】集電体は、厚さを薄くするため、プラスチックシートの両面上に金属層を形成したものがさらに好ましい。プラスチックは、延伸性及び耐熱性に優れたものが好ましく、例えばポリエチレンテレフタレートである。金属だけでは、弾性がほとんどないので、外力に弱い。プラスチック上に金属層を形成すれば、衝撃に強くなる。より具体的には、集電体は、合成樹脂フィルムや紙等の基材を電子伝導性の物質で被覆した複合集電体であっても良い。基材となる合成樹脂フィルムとしては、フッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミド、セルロース誘電体、ポリスルホンを挙げることができる。基材を被覆する電子伝導性の物質としては、黒鉛やカーボンブラック等の炭素質材料、アルミニウム、銅、ニッケル、クロム、鉄、モリブデン、金、銀等の金属元素及びこれらの合金を挙げることができる。特に好ましい電子伝導性の物質は金属であり、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼である。複合集電体は、基材のシートと金属シートを張り合わせる形態であってもよいし、蒸着等により金属層を形成してもよい。

【0063】次に本発明における正負電極の構成について説明する。正負電極は集電体の両面に電極合剤を塗布した形態であることが好ましい。この場合、片面あたりの層数は1層であっても2層以上から構成されていても良い。片面あたりの層の数が2以上である場合、正極活物質（もしくは負極材料）含有層が2層以上であっても良い。より好ましい構成は、正極活物質（もしくは負極材料）を含有する層と正極活物質（もしくは負極材料）を含有しない層から構成される場合である。正極活物質（もしくは負極材料）を含有しない層には、正極活物質（もしくは負極材料）を含有する層を保護するための保護層、分割された正極活物質（もしくは負極材料）含有層の間にある中間層、正極活物質（もしくは負極材料）含有層と集電体との間にある下塗り層等があり、本発明においてはこれらを総称して補助層と言う。

【0064】保護層は正負電極の両方または正負電極のいずれかにあることが好ましい。リチウムを電池内で負極材料に挿入する場合は負極は保護層を有する形態であることが望ましい。保護層は、少なくとも1層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていても良い。また、集電体の両面の合剤層の内の片面にのみ保護層を有する形態であっても良い。これらの保護層は、水不溶性の粒子と結着剤等から構成される。結着剤は、前述の電極合剤を形成する際に用いられる結着剤を用いることができる。水不溶性の粒子としては、種類の導電性粒子、実質的に導電性を有さない有機及び無機の粒子を用いることができる。水不溶性粒子の水への溶解度は、100PPM以下、好ましくは不溶性のものが好ましい。保護層に含まれる粒子の割合は2.5重量%以上、96重量%以下が好ましく、5重量%以上、95重量%以下がより好ましく、10重量%以上、93重量%以下が特に好ましい。

【0065】水不溶性の導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子を挙げることができる。これらの水不溶導電性粒子の中で、アルカリ金属特にリチウムとの反応性が低いものが好ましく、金属粉末、炭素粒子がより好ましい。粒子を構成する元素の20℃における電気抵抗率としては、 $5 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ 以下が好ましい。

【0066】金属粉末としては、リチウムとの反応性が低い金属、即ちリチウム合金を作りにくい金属が好ましく、具体的には、銅、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、チタン、タングステン、タンタルが好ましい。これらの金属粉末の形は、針状、柱状、板状、塊状のいずれでもよく、最大径が $0.02\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。これらの金属粉末は、表面が過度に酸化されていないものが好ましく、酸化されているときには還元雰囲気中で熱処理することが好ましい。

【0067】炭素粒子としては、従来電極活物質が導電性でない場合に併用する導電材料として用いられる公知の炭素材料を用いることができる。具体的には電極合剤を作る際に用いられる導電剤が用いられる。

【0068】実質的に導電性を持たない水不溶性粒子としては、テフロン微粉末、SiC、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、フォルステライト、ステアタイトを挙げることができる。これらの粒子は、導電性粒子と併用してもよく、導電性粒子の0.01倍以上、10倍以下で使うと好ましい。

【0069】正（負）の電極シートは正（負）極の合剤を集電体の上に塗布、乾燥、圧縮する事により作成する事ができる。合剤の調製は正極活物質（あるいは負極材料）および導電剤を混合し、結着剤（樹脂粉体のサスペンションまたはエマルジョン状のもの）、および分散媒を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイ

ザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことができる。分散媒としては水もしくは有機溶媒が用いられるが、水が好ましい。このほか、適宜充填剤、イオン導電剤、圧力増強剤等の添加剤を添加しても良い。分散液のpHは負極では5~10、正極では7~12が好ましい。

【0070】塗布は種々の方法で行うことができるが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、スライド法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。エクストルージョンダイを用いる方法、スライドコーターを用いる方法が特に好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。電極層が複数の層である場合にはそれらの複数層を同時に塗布することが、均一な電極の製造、製造コスト等の観点から好ましい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められる。典型的な塗布層の厚みは乾燥後圧縮された状態で10~1000 μ mである。塗布後の電極シートは、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風の作用により乾燥、脱水される。これらの方法は単独あるいは組み合わせで用いることができる。乾燥温度は80~350 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましく、特に100~260 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましい。乾燥後の含水量は2000ppm以下が好ましく、500ppm以下がより好ましい。電極シートの圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10kg/cm²~3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200 $^{\circ}$ Cが好ましい。

【0071】本発明で利用できるセパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロン[®]の混合体、ポリエチレンとテフロン[®]の混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01~1 μ m、厚みが5~50 μ mの微孔性フィルムが好ましい。これらの微孔性フィルムは単独の膜であっても、微孔の形状や密度等や材質等の性質の異なる2層以上からなる複合フィルムであっても良い。例えば、ポリエチレンフィルムとポ

リプロピレンフィルムを張り合わせた複合フィルムを挙げることができる。

【0072】本発明で利用できる電池缶および電池蓋は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板(SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等)、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板(同上)、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。電池缶の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれでも良い。電池缶の内圧上昇の対策として封口板に安全弁を用いることができる。この他、電池缶やガスケット等の部材に切り込みをいれる方法も利用することができる。この他、従来から知られている種々の安全素子(例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等)を備えても良い。

【0073】本発明で使用するリード板には、電気伝導性をもつ金属(例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等)やそれらの合金を用いることができる。電池蓋、電池缶、電極シート、リード板の溶接法は、公知の方法(例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接)を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0074】本発明で利用できるガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0075】以上のようにして組み立てられた電池は、エージング処理を施すのが好ましい。エージング処理には、前処理、活性化処理及び後処理などがあり、これにより高い充放電容量とサイクル性に優れた電池を製造することができる。前処理は、電極内のリチウムの分布を均一化するための処理で、例えば、リチウムの溶解制御、リチウムの分布を均一にするための温度制御、揺動及び/または回転処理、充放電の任意の組み合わせが行われる。活性化処理は電池本体の負極に対してリチウムを挿入させるための処理で、電池の実使用充電時のリチウム挿入量の50~120%を挿入するのが好ましい。後処理は活性化処理を十分にさせるための処理であり、電池反応を均一にするための保存処理と、判定のための充放電処理当があり、任意に組み合わせることができ

る。

【0076】本発明の活性化前の好ましいエージング条件（前処理条件）は次の通りである。温度は30℃以上70℃以下が好ましく、30℃以上60℃以下がより好ましく、40℃以上60℃以下がさらに好ましい。また、開路電圧は2.5V以上3.8V以下が好ましく、2.5V以上3.5V以下がより好ましく、2.8V以上3.3V以下がさらに好ましい。エージング期間は1日以上20日以下が好ましく、1日以上15日以下が特に好ましい。活性化の充電電圧は4.0V以上が好ましく、4.05V以上4.3V以下がより好ましく、4.1V以上4.2V以下が更に好ましい。活性化後のエージング条件としては、開路電圧が3.9V以上4.3V以下が好ましく、4.0V以上4.2V以下が特に好ましく、温度は30℃以上70℃以下が好ましく、40℃以上60℃以下が特に好ましい。エージング期間は0.2日以上20日以下が好ましく、0.5日以上5日以下が特に好ましい。

【0077】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0078】本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び／または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び／または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有す回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらに、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0079】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、デジタルカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0080】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施

例に限定されるものではない。

【0081】実施例1

負極材料として多結晶ケイ素単体（化合物-1）、冶金学的に合成した以下の合金化合物として、Si-Ag合金（化合物-2 重量比40-60）、冶金学的に合成したLi-Siからイソプロピルアルコールを用いてLiを溶出させたケイ素をアルゴンガス中で粉碎して得られたケイ素（化合物-3）、多結晶ケイ素とコロイダルシリカを混合し、1000℃で加熱して得られた固形物をアルゴンガス中で振動ミルにて粉体にしたSi-SiO₂（化合物-4 重量比90-10）、無電解めっき法にて多結晶ケイ素表面にめっきした化合物、Niめっきしたケイ素（化合物-5 Si-Niの重量比20-80）、ポリフッ化ビニリデン3gをN-メチルピロリドン50gに溶かした液にケイ素を30g添加し、混合混練した後、乾燥し、自動乳鉢にて粉碎した粉体（化合物-6）を用いた。上記負極材料（化合物1-6）の平均粒子サイズはいずれも0.05-4μmの範囲の粒子を用いた。これらを重量比でケイ素と鱗片状天然黒鉛が50-50になるように混合して得られた粉体を190g、結着剤としてポリアクリロニトリル10gをN-メチル-2-ピロリドン500mlに分散して、負極合剤スラリーを作成した。負極合剤スラリーを厚さ10μmの銅箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して厚さ46μm、幅55mm×長さ50mmの負極シートを作成した。負極シートの端部にニッケル製のリード板を溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空気中で230℃で1時間熱処理した。熱処理は遠赤外線ヒーターを用いて行った。

【0082】正極材料として、LiCoO₂を43重量部、鱗片状黒鉛2重量部、アセチレンブラック2重量部、さらに結着剤としてポリアクリロニトリル3重量部を加え、N-メチル-2-ピロリドン100重量部を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形した後、端部にアルミニウム製のリード板を溶接し、厚さ95μm、幅54mm×長さ49mmの正極シートを作製した。正極活物質LiCoO₂を200gとアセチレンブラック10gとをホモジナイザーで混合し、続いて結着剤としてポリフッ化ビニリデン5gを混合し、N-メチル-2-ピロリドン500mlを加え混練混合し、正極合剤ペーストを作成した後、露点-40℃以下の乾燥空気中で230℃で1時間熱処理した。熱処理は遠赤外線ヒーターを用いて行った。

【0083】表2に示す組成のゲル電解質膜を調製した。有機ポリマーP-11、P-12、P-21、P-22、P-23を用いた電解質については、モノマー、非プロトン性溶媒としてエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート（E

C/PC) 1:1 混合溶媒 (体積比)、支持塩として LiPF₆ 及び重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルをモノマーに対して 1 重量% 混合した液を厚さ 30 μm の東燃タピルス (株) 製不織布 TAPYRUS P22FW-0CS に含浸した後 80℃ に加熱して重合し、ゲル化した。有機ポリマー P-31、P-32、P-33、P-34、P-41、P-42、P-43、P-44、P-51、P-52、P-61、P-62、P-71、P-72 については、ポリマー、非プロトン性溶媒としてエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート (EC/PC) 1:1 混合溶媒 (体積比) 及び支持塩として LiPF₆ を加熱混合し、テフロン板上に流延して冷却後ゲル膜を得た。また、比較用の電解液として、ポリマーを含まないエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート (EC/PC) 1:1 混合溶媒に LiPF₆ を溶解したものを厚さ 30 μm の東燃タピルス (株) 製不織布 TAPYRUS P22FW-0CS に含浸した。負極シート、正極シートはそれぞれ露点 -40℃ 以下の乾燥空気中で 230℃ で 30 分脱水乾燥した。ドライ雰囲気中で、幅 5.4mm × 長さ 4.9mm の脱

表 2

	ポリマー		EC/PC	LiPF ₆	負極材料	容量
	種類	濃度 (wt%)	濃度 (wt%)	濃度 (wt%)		維持率 (%)
本発明	P-11	25	65	10	化合物 4	95.1
本発明	P-12	18	72	10	化合物 4	94.8
本発明	P-21	17	73	10	化合物 4	96.2
本発明	P-22	17	73	10	化合物 4	93.3
本発明	P-23	17	73	10	化合物 4	94.6
本発明	P-31	12	78	10	化合物 4	95.5
本発明	P-31	12	78	10	化合物 1	92.0
本発明	P-31	12	78	10	化合物 2	91.9
本発明	P-31	12	78	10	化合物 3	92.5
本発明	P-31	12	78	10	化合物 5	93.5
本発明	P-31	12	78	10	化合物 6	93.0
本発明	P-32	12	78	10	化合物 4	95.9
本発明	P-33	12	78	10	化合物 4	96.7
本発明	P-34	18	72	10	化合物 4	96.0
本発明	P-41	40	50	10	化合物 4	95.8
本発明	P-42	40	50	10	化合物 4	95.0
本発明	P-43	40	50	10	化合物 4	94.9
本発明	P-44	43	47	10	化合物 4	96.0
本発明	P-51	44	46	10	化合物 4	94.8
本発明	P-52	44	46	10	化合物 4	95.2
本発明	P-61	32	58	10	化合物 5	93.8
本発明	P-62	32	58	10	化合物 5	93.3
本発明	P-71	35	55	10	化合物 5	93.9
本発明	P-72	35	55	10	化合物 5	94.0
比較例	なし	—	90	10	化合物 1	88.9
比較例	なし	—	90	10	化合物 2	87.8
比較例	なし	—	90	10	化合物 3	88.9
比較例	なし	—	90	10	化合物 4	90.6
比較例	なし	—	90	10	化合物 5	89.8
比較例	なし	—	90	10	化合物 6	90.2

【0086】

【発明の効果】表 2 の結果から明らかな様に、本発明に

水乾燥済み正極シート (11)、幅 60mm × 長さ 60mm に裁断したゲル電解質薄膜 (12)、幅 55mm × 長さ 50mm の脱水乾燥済み負極シート (13) の順で積層し、ポリエチレン (50 μm)、ポリエチレンテレフタレート (50 μm) のラミネートフィルムよりなる外装材を使用し 4 縁を真空中で熱融着して密閉し、シート型電池を作成した。

【0084】作成したシート型電池を 60mA で充電する。この場合、充電は 4.2V まで定電流で充電し、充電開始から 2.5 時間経過するまで 4.2V で一定に保つように電流を制御した。放電は 60mA で 3.0V まで定電流で実施した。この充電と放電を繰り返す充放電サイクルを行い、100 サイクル目の放電容量の 2 サイクル目の放電容量に対する比率 (容量維持率) を求めた。その結果を表 2 に示した。

【0085】

【表 2】

より充放電サイクル特性に優れたゲル電解質を用いたシート型電池が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例に使用したシート型電池の概念図を示したものである。

【符号の説明】

11 正極シート

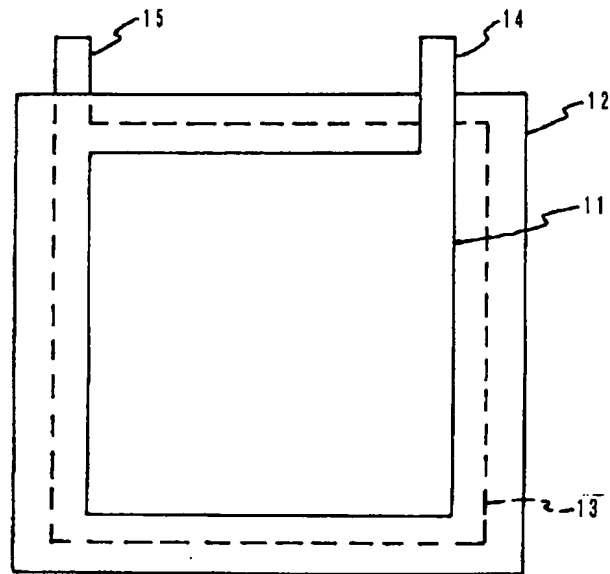
12 高分子固体電解質

13 負極シート

14 正極端子

15 負極端子

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成10年7月31日(1998. 7. 31)

1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

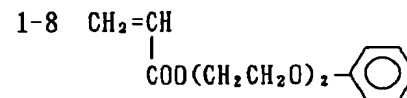
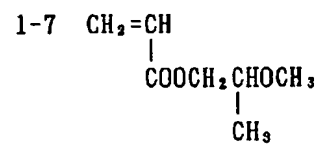
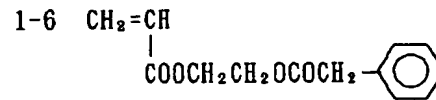
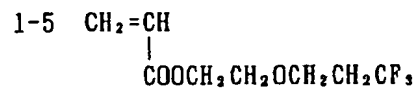
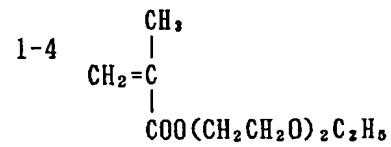
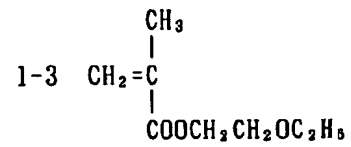
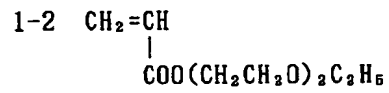
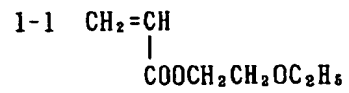
【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

【化7】

第一のモノマー



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BB02 BB04 BB05

BB12

5H014 AA02 AA06 EE01 EE05 EE10

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL01 AL11

AM00 AM02 AM03 AM04 AM05

AM07 AM16 CJ11 DJ04 EJ14

HJ02